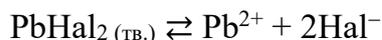


## 11 КЛАСС (авторы Тарасова И.В., Филатова Е.А.)

1. В насыщенном растворе над осадком галогенида свинца(II) устанавливается равновесие:



Константа равновесия для данного процесса:  $\text{ПР}(\text{PbHal}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Hal}^-]^2$

2. Пусть растворимость иодида свинца(II) равна  $s$  моль/л, тогда в соответствии с уравнением в дистиллированной воде  $[\text{Pb}^{2+}] = s$  моль/л, а  $[\text{I}^-] = 2s$  моль/л. Преобразуем выражение для константы равновесия:

$$\text{ПР}(\text{PbHal}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

3. Нитрат свинца(II) — сильный электролит, диссоциирующий нацело, поэтому в растворе будут дополнительно присутствовать ионы свинца(II) из растворимой соли. Их наличие будет смещать гетерогенное равновесие влево, что приведет к уменьшению растворимости хлорида свинца(II).

В растворе соляной кислоты реализуется процесс комплексообразования, в результате чего растворимость хлорида свинца(II) увеличивается:



4. Это задание в баллах не оценивается.

5. Растворимость хлорида свинца(II) можно рассчитать по результатам комплексонометрического титрования аликвот насыщенного раствора при разных температурах:

$$s = c(\text{PbCl}_2) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{ЭДТА})}{V(\text{аликвоты})}$$

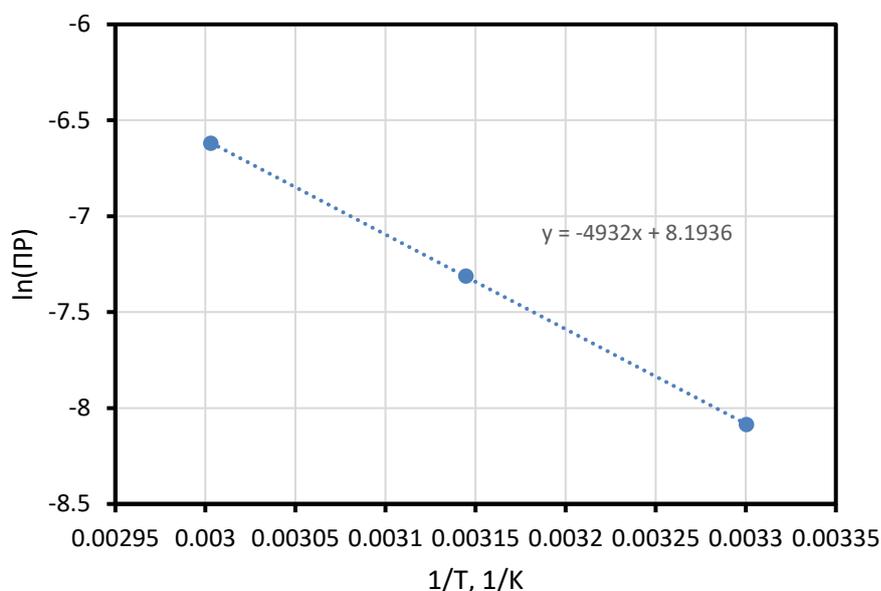
Справочные данные по растворимости хлорида свинца(II) в интервале температур 30-60 °С приведены в таблице:

$t / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$s \cdot 10^2$ / М	$t / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$s \cdot 10^2$ / М
30	303	4.254	46	319	5.596
31	304	4.332	47	320	5.686
32	305	4.411	48	321	5.778
33	306	4.491	49	322	5.869
34	307	4.572	50	323	5.962
35	308	4.653	51	324	6.056
36	309	4.735	52	325	6.150
37	310	4.818	53	326	6.245
38	311	4.901	54	327	6.341
39	312	4.985	55	328	6.438
40	313	5.070	56	329	6.536
41	314	5.156	57	330	6.634
42	315	5.242	58	331	6.734
43	316	5.330	59	332	6.834
44	317	5.418	60	333	6.935
45	318	5.506			

6. Для трёх произвольных температур таблица 2 имеет вид:

$T_{\text{ср.}}, \text{K}$	303	318	333
$1/T_{\text{ср.}}, \text{K}^{-1}$	$3.30 \cdot 10^{-3}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$
$s(\text{PbCl}_2)$ , моль/л	0.0425	0.0551	0.0693
$\text{IP}(\text{PbCl}_2)$	$3.08 \cdot 10^{-4}$	$6.68 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$
$\ln(\text{IP}(\text{PbCl}_2))$	-8.086	-7.311	-6.620

По полученным данным построим график зависимости  $\ln(\text{IP}(\text{PbCl}_2))$  от  $1/T$ :



Угловой коэффициент полученного графика после умножения на  $-R$  даёт величину  $\Delta H^\circ$ :

$$\Delta H^\circ = 4932 \cdot 8.314 = 41000 \text{ Дж/моль} = \mathbf{41.0 \text{ кДж/моль}}$$

Свободный член после умножения на  $R$  даёт величину  $\Delta S^\circ$ :

$$\Delta S^\circ = 8.1936 \cdot 8.314 = \mathbf{68.1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}}$$

7. Растворимость при 298 К может быть вычислена из величины  $\ln(\text{ПР})$ , полученной посредством экстраполяции графика к  $1/298$ , или из полученных выше  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ :

$$\ln(\text{ПР}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Величина ПР при 298 К составляет  $2.32 \cdot 10^{-4}$ . Растворимость при этой температуре рассчитывается аналогично вопросу 2:

$$s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.32 \cdot 10^{-4}}{4}} = \mathbf{3.9 \cdot 10^{-2} \text{ М}}$$

### Система оценивания

#### Теоретическая часть:

1. Уравнение реакции – 1 балл

Выражение для константы равновесия – 2 балла

2. Расчет растворимости в воде – 4 балла

3. Объяснение для раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 3 балла

Объяснение для раствора  $\text{HCl}$  – 3 балла

**Практическая часть:**

4. Точность определения растворимости оценивается на основе относительной погрешности определения  $s$  по сравнению со справочной величиной:

<b>Растворимость <math>\text{PbCl}_2</math> (для каждой температуры)</b>	
$ \Delta s/s_{\text{спр}} , \%$	<b>Баллы</b>
$\leq 5$	15
$\leq 7$	12
$\leq 9$	9
$\leq 11$	6
$\leq 13$	3
$\leq 15$	0

**Ошибка в пересчёте экспериментально определённых объёмов в величину растворимости ( $s$ ) однократно штрафуются 10 баллами.**

5. *Правильность расчёта*  $\text{PP}(\text{PbCl}_2)$  3 значения по 2 балла — 6 баллов

6. Наличие на графике обязательных элементов:

Подписи осей 2 оси по 1 баллу — 2 балла

Соблюдение масштаба 2 балла

7. Расчёт термодинамических параметров (безотносительно точности определения растворимости при каждой температуре):

Расчёт  $\Delta H^\circ$  4 балла

Расчёт  $\Delta S^\circ$  4 балла

8. Расчёт растворимости при 298 К (на основе полученной участником графической зависимости или величин  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ) 4 балла

**ИТОГО: 80 баллов**

**Штрафные баллы:** если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, то долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sup>+</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Li <sup>+</sup>	P	P	M	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag <sup>+</sup>	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	P	H
Mg <sup>2+</sup>	H	P	H	P	P	P	–	M	P	M	M	H	P	M
Ca <sup>2+</sup>	M	P	H	P	P	P	–	H	M	H	H	H	P	H
Ba <sup>2+</sup>	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P	H
Mn <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P	M
Fe <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	M
Co <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Cu <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	–	H	–	P	–	–	H	P	H
Zn <sup>2+</sup>	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Pb <sup>2+</sup>	H	P	M	M	M	M	H	H	H	H	H	H	P	H
Hg <sup>2+</sup>	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	–	P	H
Fe <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P	–
Al <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	H
Cr <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	–

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 M) H – нерастворимо (< 10<sup>-3</sup> M) – - не может быть выделено из воды или данные отсутствуют

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																		2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012												5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305												13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	* 72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207,2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
**	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]